

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08193146 A

(43) Date of publication of application: 30.07.96

(51) Int. CI

C08L 7/00 C08L 9/00

, C08L 53:02), (C08L //(C08L 7/00

9/00 , C08L 53:02)

(21) Application number: 07006565

(71) Applicant:

YOKOHAMA RUBBER CO

LTD:THE

(22) Date of filing: 19.01.95

(72) Inventor:

KAWAMO TETSUJI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a rubber compsn. which can enhance abrasion resistance while maintaining properties such as viscoelasticity.

CONSTITUTION: This rubber compsn. comprises: a blend of (i) NR and/or IR, (ii) SBR having a styrene content (St) of not more than 50wt.%, a 1,2-vinyl bond content (Vn) in the butadiene portion of not more than 80mol% and satisfying the relationship Vn22St+30, and (iii) an A-B type block copolymer comprising an SBR

block (A) having a styrene content (St) of 0 to 50wt.%, a butadiene content (Bd) of 50 to 100wt.%, a 1,2-vinyl bond content (Vn) in the butadiene portion of 5 to 70% and satisfying the relationship Vn22St+30, or a BR block (A) and an IR block (B) having a cis content of not less than 70wt.%, the block (A) to block (B) weight ratio being (20 to 80):(80 to 20), the content of the A-B type block copolymer being 2 to 20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the total amount of the components (i), (ii) and (iii).

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平8-193146

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl.⁶

觀別記号

FΙ

技術表示箇所

C08L

LBD

7/00 9/00

LBF

// (C08L 7/00

53: 02)

(C08L 9/00

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平7-6565

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(22)出願日 平成7年(1995)1月19日

(72)発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株

式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 粘弾性特性などの特性を保持しながら、耐摩 耗性を高めることができるゴム組成物を開発する。

【構成】 (i) NR及び/又はIR、(ii) スチレン 含量 (St) が50重量%以下、ブタジエン部分の1,2 ビニル含量 (Vn) が80モル%以下でかつ V $n \le 2$ St + 30の関係を満足する SBR並びに(iii) スチレン含量 (St) 0~50重量%及びブタジエン含量 (Bd) 50~100 重量%でブタジエン部分の1,2-ビニル結合含量 (Vn) が5~70モル%でかつ V $n \le 2$ St + 30の関係を満足する SBRブロック (A) 又はBRブロック

- (A) と、シス含量が70重量%以上のIRプロック
- (B) とからなり、重量比で(A) / (B) が20~80/80~20のA-B型プロック共重合体を配合して成り、A-B型プロック共重合体の含量が成分(i),(ii) 及び(iii) の合計量100 重量部当り2~20重量部であるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

(i) 天然ゴム及び/又はポリイソプレ 【請求項1】 ンゴム、 (ii) スチレン含量 (S t) が50重量%以 下、ブタジエン部分の1, 2ビニル含量 (Vn) が80 モル%以下でかつVn≦2St+30の関係を満足する スチレンーブタジエン共重合体ゴム (SBR) 並びに(i ii) スチレン含量 (S t) 0~50重量%及びブタジエ ン含量 (Bd) 50~100重量%でプタジエン部分の 1, 2-ビニル結合含量 (Vn) が5~70モル%でか つVn≦2St+30の関係を満足するポリ(スチレン ブタジエン)ブロック(A)又はポリブタジエンブロ ック (A) と、シス含量が70重量%以上のポリイソブ レンブロック(B)とからなり、重量比で(A)/ (B) が20~80/80~20のA-B型プロック共 重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含 量が成分 (i), (ii) 及び(iii) の合計量100重量 部当り2~20重量部であるゴム組成物。

【請求項2】 A-B型ブロック共重合体の分子量が3 0,000以上である請求項1記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はゴム組成物に関し、更に詳しくは天然ゴム(NR)及び/又はポリイソプレンゴム(IR)と、スチレンーブタジエン共重合体ゴム(SBR)とから成るゴム配合物にブタジエン又はブタジエン及びスチレンと、イソプレンとから成るA-B型ブロック共重合体を配合して成る、粘弾性特性などのNR(IR)/SBR系の特性を低下させることなく、耐摩耗性を向上させることができる、例えばタイヤ用キャップトレッドなどに用いるのに有用なゴム組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、自動車などのタイヤ用ゴム組成物に対しては、各種性能の改善が求められており、そのためタイヤトレッド用ゴムその他において、複数のポリマーをブレンドして使用することが行われているが、これらのポリマー同士が非相溶である場合、相分離界面が存在する。多くの場合、この界面が破壊の起点となり引張強さ、引裂強さ、耐摩耗性などに悪影響をあたえると考えられる。しかしながら、従来、タイヤを始めとしたゴム製品におけるゴム/ゴムブレンドの相分離界面の問題は充分検討されておらず、この問題の解決方法も見いだされていなかった。

【0003】従来、ブロックポリマーを配合してポリマーブレンドの非相溶性に基づく破壊強度の低下を実用的に解決せんとする試みは認められず、天然ゴム(NR)/ポリブタジエンゴム(BR)のブレンド系に、ポリブタジエン(BR)とポリイソプレン(IR)とのブロック共重合体を少量配合することが、J. Apply. Polym. Sci., 49(1993)及びRCT. 6

2

6 (1993) に記載されているに過ぎない。しかしながら、これらの文献には、NR/BRプレンド系にポリプタジエンプロックを持ったプロックポリマーが検討されているだけで、工業的に重要なNR/SBRプレンド系については記載されていない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】低燃費性能及びグリップ性能と耐摩耗性を両立する手段として天然ゴムと溶液重合SBRをブレンドして使用することが一般的に行われているが、これらを更なる高い次元で両立させることは困難であった。しかしながら、耐摩耗性の更なる向上によりトレッドゲージを薄くでき、延いては軽量化につながることから昨今耐摩耗性向上要求が高まってきている。従って、本発明は従来技術の問題点を排除して、粘弾性特性などのNR(IR)/SBR配合系の他の特性を損なうことなく、耐摩耗性を高めることができるゴム組成物を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(i) 20 天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴム、(ii) スチレ ン含量(St)が50重量%以下、ブタジエン部分の 1, 2ビニル含量(V n)が80モル%以下でかつV n ≤2St+30の関係を満足するスチレンーブタジエン 共重合体ゴム (SBR) 並びに(iii) スチレン含量 (S t) 0~50重量%及びブタジエン含量(Bd)50~ 100重量%でブタジエン部分の1,2-ビニル結合含 量 (Vn) が5~70モル%でかつVn≤2St+30 の関係を満足するポリ(スチレンーブタジエン)ブロッ ク (A) 又はポリブタジエンプロック (A) と、シス含 30 量が70重量%以上のポリイソプレンブロック(B)と からなり、重量比で(A)/(B)が20~80/80 ~20のA-B型プロック共重合体を配合して成り、A -B型ブロック共重合体の含量が成分(i), (ii)及 び(iii) の合計量100重量部当り2~20重量部であ るゴム組成物が提供される。

[0006]

【作用】本発明によれば、(i) NR及び/又はIR並びに(ii) 特定のSBRのブレンド系に(iii) 特定のブロック共重合体(A-B)を配合することによって、グリップ性能、低燃費性能などの粘弾性特性を低下させることなく、耐摩耗性を向上させることができる。

【0007】本発明に係るゴム組成物に配合されるNR、IR及びSBRは従来から各種ゴム用途にゴム成分として一般に使用されている任意のポリマーとすることができ、NR/IRのブレンド比並びに(i)NR及び/又はIR/(ii)SBR又はBRのブレンド比はゴム組成物の用途に従って選定することができる。かかる選定は当業者であれば適宜なし得るところであるが好ましくはNR/IR比は100/0~50/50とすることができ、(i)NR及び/又はIR/(ii)SBR又は

BR比は好ましくは80~20/20~80 (重量 部)、更に好ましくは75~25/25~75 (重量 部)である。なお、本発明で用いるSBR又はBRは一 般的な溶液重合法(又は乳化重合法)で得られるもの で、スチレン含量(St)が50重量%以下、好ましく は45重量%以下で、ブタジエン部分の1,2ビニル含 量(Vn)が80モル%以下、好ましくは5~80モル %でかつVn≦2St+30の関係を満足するものであ る。

【0008】次に本発明によれば、上記ブレンド系に、 特定のA-B型ブロック共重合体を配合することによっ て前記本発明の目的を達成することができ、このA-B 型ブロック共重台体の配合量が少な過ぎると、所望の改 良効果が得られず、逆に多過ぎると本来のゴム物性であ るグリップ性能、低燃費性能などの粘弾性特性のバラン スが失われるので好ましくない。かかる観点から本発明 で用いるA-B型ブロック共重合体は全ポリマー成分 (A-B型ブロック共重合体も含む) 100重量部に対 して、A-B型ブロック共重合体を2~20重量部、好 ましくは5~18重量部配合する。

【0009】本発明で用いるA-B型ブロック共重合体 はスチレン (St) 及びブタジエン (Bd) 共重合体又 はブタジエン(Bd)重合体と、イソプレンから成り、 ブロック成分A及びBのスチレン含量(St)及び1, 2-ビニル結合 (Vn) 並びにA成分及びB成分の重量 比率 (A) / (B) は下記の通りである。

[0010] \overline{DDDDA}

(a) スチレン含量50重量%以下、好ましくは1~4 5重量%、更に好ましくは5~45重量%(残部はブタ ジエン含量) で、ブタジエン部の1,2-ビニル結合含 量(Vn):5~70モル%、好ましくは10~70モ ル%でかつVn≦2St+30(St:スチレン含量) のポリ (スチレンーブタジエン) 又は (b) 1, 2 - ビ ニル結合含量が5~30モル%、好ましくは10~30 モル%ポリブタジエン

【0011】ブロッ<u>クB</u>

シス含量が70重量%以上、好ましくは75重量%以上 のポリイソプレン

 $[0\ 0\ 1\ 2]$ $(A) / (B) = 2\ 0 \sim 8\ 0 / 8\ 0 \sim 2\ 0$ (重量部)、好ましくは30~70/70~30 (重量 部)

【0013】ブロック成分(A)(a)のスチレン含量 が多過ぎると高シスBRと非相溶になるため目的の効果 が得られなくなるので好ましくなく、1,2-ビニル結 合含量が前記範囲外では高シスBRとの相溶性が不良に なるので所望の効果が得られないので好ましくない。A - B型ブロック共重合体の配合量が2重量部未満では相 溶化剤としての作用が十分でなく、耐摩耗性などの物性 が改良されず、逆に20重量部を超えるとプロック共重 合体自身の粘弾性特性が現れてくるので他の物性に影響 が出るので好ましくない。更に (A) / (B) 比が前記 範囲外ではマトリックスゴム (NR, SBR) との絡み 合いが少なくなる、又は共架橋性が不充分となるため か、所望の効果が得られなくなる。

【0014】本発明において使用するA-B型ブロック 共重合体は公知のポリマーであり、一般的にはブチルリ チウムなどの有機アルカリ金属化合物触媒を用いてヘキ サンなどの有機溶媒中で、例えばスチレン及びブタジエ ンと又はブタジエンを重合させてブロック(A)を製造 10 し、末端リビング状態のこのブロックに更にイソプレン を添加してブロック (B) を製造するもので、この際に 所望によりモノマー配合量比、ビニル化剤の添加、重合 条件などを適宜選定して目的のブロック共重合体を得る ことができる。さらに、このA-B型ブロックポリマー 同志を例えば四塩化スズ、四塩化ケイ素などでカップリ ングさせても良い。また、別法として、これも常法に従 って、ブロックAとブロックBとをそれぞれ調製し、こ れを例えば四塩化スズ、四塩化ケイ素などのカップリン グ剤を用いてカップリングさせることによって製造する こともできる。なお、かかるA-B型ブロック共重合体 は例えば環状アミン、

> [0015]【化1】 - C - N < (MはO原子又はS原子を示す) || || || M

【0016】結合を有する化合物、例えばアミド化合 物、イミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物などの 変性剤で末端変性されていてもよく、かかる末端変性ブ ロックはA-B型ブロック共重合体の共重合完了後、リ ビング状態で適当な変性剤を添加することによって製造 することができる。

【0017】本発明において配合するA-B型ブロック 共重合体の分子量には特に限定はないがマトリックスゴ ム (NR (IR), SBR (BR)) との絡み合い、又 は共架橋性を考慮すれば、重量平均分子量30,000 以上であるのが好ましく、50,000~800,00 0が更に好ましい。

【0018】本発明のゴム組成物には、必要に応じ、ゴ ム成分100重量部に対し、カーボンブラック10~1 00重量部、好ましくは20~90重量部及び/又はシ リカ10~100重量部、好ましくは20~90重量部 を配合することができる。カーボンブラック及びシリカ とも従来ゴム組成物に一般的に配合されている任意のも のを用いることができる。

【0019】本発明のゴム組成物には前記ポリマー分及 び必要に応じてカーボンブラックや珪酸塩系填料に加え て、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、 可塑剤などの自動車タイヤ用その他のゴム組成物に一般 50 に配合されている各種添加剤を配合することができ、か

-3-

かる配合物は一般的な方法で加硫することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができる。例えば、硫黄の配合量は100重量部当り1.2重量部以上、更に好ましくは1.5~3.0重量部とするのが好ましい。加硫条件も一般的な範囲である。

[0020]

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。なお、以下の例における物性測定は下記方法で行った。

【0021】<u>粘弾性特性:</u>東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、静的歪み=10%、動的歪み=±2%、周波数=20Hzで測定した(試料幅5mm,0℃,60℃)

【0022】耐摩耗性試験:ランボーン摩耗試験機を用

6

い、スリップ率25%、荷重5kgの条件で測定した。結果は比較例3(表I)及び比較例12(表II)の標準例のゴムを100とした指数(耐摩耗性指数)で示し、数字の大きいものが耐摩耗性が優れている。

【0023】 実施例1~10及び比較例1~9

表 I に示す配合(重量部)の各成分を配合し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1. 7リットルのバンバリミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表 I に示す通りであった。

[0024]

【表1】

ſ	F.	١
١	J	,

				秦							
	実施例]	実施例2	実施例2:実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例7 実施例8 実施例9		実施例10	
(株ゴム・1	46.5	42.5	46.5 46.5	42.5	46.5	42.5 42.5	46.5 46.5	42.5 42.5	46.5 46.5	42.5	7
プロックポリマー1*3	, ,	15	<u>}</u>	1 !	<u> </u>	1	1	1			
17			- 1	요	-	 5		1 1		ı	
ノデント ケポコトー	1		1	ا 	-		_	15	1	1	
クポーク	1							1 1			
ンドシィークポリケー			1		1	ا 	1	ì	1 '	5	
クポリマー		1	1	l 		1	l 	1	~	2	
カーボンブラック・11	න	S	යි	· R	22	යි	ନ୍ଦ	යි' 	Sʻ	ු ලුද	
田釣華山山二、東				ന 	m-					ე —	
人了一一人殴死化防止到*12						c	c		·c	- -c	
神に	∾-	~-				-1	~ ~	7 -	····	>-	
	158	158	128	1851	158	158	128	158	, <u>8</u> ,	128	
申張型粘弹性											
tanør 0ຳຕ 60ຳຕ	0.318 0.165	0.320	0.324	0.322	0.323	0.322 0.166	0.324 0.165	0.323	0.318	0.317 0.162	
耐摩耗性指数	101	109	100	112	107	801	106	107	901	101	.—
* 1 TTR-20 * 2 NS14: St=25重量%、Vn=35モル%(日本ゼオン林式会社製) * 3 シースト(Seast)KH(東海カーボン株式会社製) * 4 ~* 11 ファクボリァー(表面参照) * 12 サントフレックス(Santoflex) 13 (Monsanto社製) * 13 サントキュア(Santocure) NS(Monsanto社製)	重量%, Vn=35 st)KH (東海ナ クポリマー (クス(Santofil (Santocure)N	モル% (日) カーボン株式 表面参照) ex)13 (Monsante)	本ゼオン株 式会社製) Isanto社製) (対製)	式会社製)	·						0

[0025]

【表2】

			裁	(統計)						
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
天然ゴム・1 CBR・2	81	0£ 08	යියි	82	18	46.5 46.5	42.5 42.5	42.5 42.5	42.5	9
Ė	1	3		1 1	1 1	11			1 1	
ブロックボリマー2**	1 1				1	1	1	1	1	
Ē		1 1	1 1		1 1	1-	12		1 1	
ンマー	1	1	1	1	1	1		22	1 =	
ブロックポリマー7*8			1 1	1 1		l l		1	2	
17.17	20	20	ිසි					ය	32	_
亜鉛華 ステアリン酸										
光化防止郊*12		_ ~ 		- 2			-63	-2	-2	
新聞 加配促進剤・13 合計(PHR)	158	158	158	158	158	158	158	158	158	
伸張型粘弾性 t a n ô 0°C 60°C	0. 279 0. 171	0.306 0.169	0.322 0.165	0.331 0.161	0. 337 0. 143	0.324 0.166	0.323 0.166	0. 322 0. 167	0.320 0.166	
耐摩耗性指数	110	103	100	88	16	88	16	100	101	
**1 TTR-20 **2 NSII4: St=25重 **3 シースト(Seast **4~*11 ブロック **12 サントフレック	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	5モル% (日: カーボン株式 (表面参照) Iex)13 (Mongast)	日本ゼオン株 (式会社製)) onsanto社製)	试会社製)						10
コントートコン	יסמש נחכתו בי	10 (1001) OI	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \							

【0026】<u>実施例11~18及び比較例10~18</u> 実施例1~10及び比較例1~9において、SBRの種 類を代えた以外は同様にして実験を繰り返した。用いた 配合及び得られた結果を表口に示す。 【0027】 【表3】

-6-

表Ⅱ

12

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
天然ゴム*1 SBR*2 プロックポリマー 2 ** プロックポリリマー 3 ** ブロックポリリマー 4 *6 ブロックポリリリフロックポポリリリフロックポポリリリマー 7 でロックポポリリフマー 7 ** ブロックポポリ	46. 5 46. 5 ————————————————————————————————————	42. 5 42. 5 15 — — — —	46. 5 46. 5 7 ———————————————————————————————————	42.5 42.5 15 ——————————————————————————————————	46.5 46.5 7 	42. 5 42. 5 ————————————————————————————————————	46. 5 46. 5 — — — 7 — — — — — —	42. 5 42. 5 — — — — — — — — — — — —
カーボンブラック*** 亜鉛華 ステアリン酸 老化防止剤*** 硫黄 加硫促進剤*** 合 計(PHR)	50 3 1 1 2 1 158	50 3 1 2 2 158	50 3 1 1 2 1 158	50 3 1 1 2 1 158	50 3 1 1 2 1 158	3 1 1 2 1 158	3 1 1 2 1 158	3 1 2 1 158
伸張型粘弾性 t a n δ 0 °C 60°C	0. 509 0. 160	0.510 0.161	0. 507 0. 158	0. 508 0. 158	0. 509 0. 156	0. 512 0. 158	0. 509 0. 158	0. 510 0. 159
耐摩耗性指数	107	108	107	110	109	111	107	107

[0028]

【表4】

^{* 1} TTR-20 * 2 NS116: St=20重量%, Vn=65モル% (日本ゼオン株式会社製) * 3 シースト(Seast) KH (東海カーボン株式会社製) * 4~*11 ブロックポリマー (表Ⅲ参照) * 12 サントフレックス(Santoflex) 13 (Monsanto社製) * 13 サントキュア(Santocure) NS (Monsanto社製)

13

			表Ⅱ	(続き)					
	上較例10	比較例11	比較例[2]	比較例 2 比較例 3 比較例 4 比較例 5 比較例 6 比較例 7 比較例 8	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
天然ゴム*1	100	55.50	88	25	1 8	46.5	42.5 42.5	42.5 42.5	42.5 42.5
プロックポリマー[*3		 }	3	1	1	1 1			1 1
=======================================		!					}		1
パライー			1	1	1	10	١٣	1 1	1 1
<u>-</u> -		1 1		1 1	1 1	- 1	2∣	. 15	!
ミリマーフ			1	1	1		1 1		<u></u>
ブロックポリマー8*10			1	1	 				
カーボンブラック・ロ	20	 යු	 B	 ??	 Gr	_ይ ~	ന്ന 	^ෆ නු	<u>ე</u> ო
世紀華っ一十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	c-		ე —	າ	····				
人,/ / / / / / / / / / / / / / / / / / /			·c			- ~	 ≈³		→ €3
克斯克油河:13	158	7 - 85	128	158	158	158	158	158	158
是现象									
tanð 0°C	0.271	₩ 6.0	0.507	0.661	0.989	0.508	0.510	0.502	0.506
၁.09	0. 136	0. 161	0. 138	0.130	0.1.30		- 1		
耐摩耗性指数	118	102	80	8	76	97	88	ē	3
* 1 TTR-20 * 2 NS116: S1=20重量%, Vn=65モル% (日本ゼオン林式会社製	[量%. Vn=65	そし名 (日)	ケゼイン体	式会社製)					

【表5】

[0029]

表Ⅲ

		プロ :	γクA	ブロックB	A/B	重量平均 分子量	カップリング
		S t 量 (重量%)	Vn量 (モル%)	c i s 量 (重量%)	重量比	″ c55	有無
プロックポリマー1*8	実施例	23	35	82	50/50	35 ·	無し
ブロックポリマー2*4	実施例	23	35	82	50/50	81	Sn
ブロックポリマー3*5	実施例	35	50	85	50/50	43	無し
プロックポリマー4*8	実施例	28	57	85	50/50	42	無し
ブロックポリマー5**	比較例	23	35	52	50/50	40	無し
ブロックポリマー 6*8	1	12	62	84	50/50	44	無し
プロックゼリマー 7*9	1	0	55	86	50/50	40	無し

18

[0030]

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に従えば、粘弾性特性を損なうことなく、耐摩耗性(表 I 及び

ブロックポリマー8*10 実施例

11の耐摩耗性指数が大きいほど良好) に優れたゴム組成物を得ることができる。

50/50

無し

16

フロントページの続き

(51) Int.CI.6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 8 L 53:02)